

## DIFUZNĚ-REFLEXNÍ INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE PŮDNÍCH BITUMENŮ Z OBLASTI ŠUMAVY

VLADIMÍR MACHOVIČ<sup>a</sup> a FRANTIŠEK NOVÁK<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Centrální laboratoře, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha, <sup>b</sup>Ústav půdní biologie AVČR, Na sádkách 7, 370 05 České Budějovice, e-mail: novakf@dale.uek.cas.cz

Došlo dne 14.V.1997

### Úvod

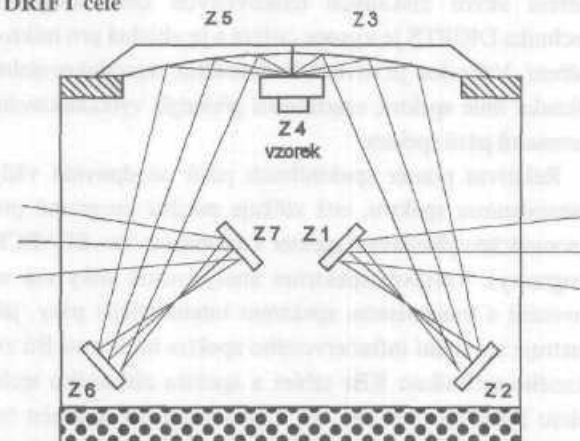
Infračervená (IR) spektroskopie poskytuje cenné informace o struktuře organických látek v půdách a sedimentech. Již řadu let se používá pro charakterizaci fulvokyselin a huminových kyselin pocházejících z půd, rašelin a uhlí<sup>1-7</sup>. Pro studium těchto přírodních látek je vhodná technika měření IR spekter označovaná jako difuzní reflexe. Při analýze se infračervené záření přivádí na práškový vzorek, jímž je část absorbována, část odražena ve formě spekulární složky a část je rozptýlena (obr. 1). Poslední jev se nazývá difuzní reflexe a bývá v literatuře označován zkratkou DRIFT nebo DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy - difuzně-reflexní infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací). Podrobný popis této techniky je možno nalézt v pracích<sup>8,9</sup>, v české literatuře byla technika DRIFTS popsána Hřebičíkem a Volkou<sup>10</sup>. Technika difuzní reflexe spočívá ve fokusaci infračerveného paprsku na pevný práškový vzorek. Difuzně rozptýlené záření je převedeno vhodným optickým zařízením na detektor spektroskopu. Schéma difuzně-reflexní jednotky fy Spectra Tech (tzv. Central Focus Version) je na obrázku 2. Záření přicházející ze zdroje je přivedeno pomocí rovinných zrcátek Z1 a Z2 na parabolické zrcadlo Z3, jímž je fokusováno na kyvetu s práškovým vzorkem (Z4). Difuzní složka záření odraženého ze vzorku je parabolickým zrcadlem Z5 převedena na další rovinná zrcadla, kterými je svazek paprsků odváděn na detektor. Třetí složkou detegovaného záření je difuzně-spekulární reflexe, která se projevuje zejména v případě vysokých koncentrací vzorku, například při měření čistých látek. Tuto složku lze potlačit tzv. blockerem nebo ředěním vzorku (např. KBr matricí).

Difuzně-reflexní spektra jsou vyjádřena v lineárních jednotkách Kubelka-Munk (KM), které korespondují s jednotkami absorpance ve spektru měřeném KBr technikou. Poměr spekulární a reflektanční složky záření je závislý na velikosti částic a jejich distribuci. Pro reprodukovatelnost měření je proto důležité upravit vzorek na velikost částic 10-20  $\mu\text{m}$  a definovaně plnit vzorkovací kelímek. Pro maximální zisk energie je též důležitá úprava výšky vzorkovacího kelímku.

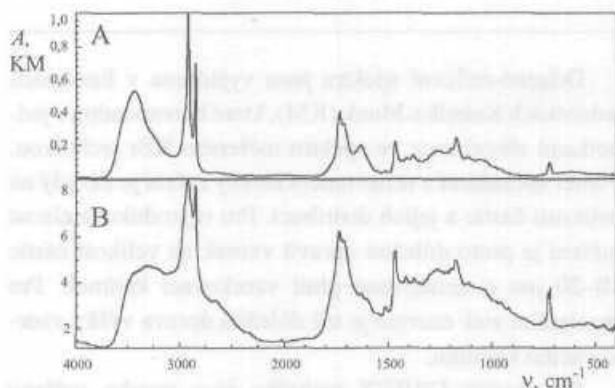
Při použití DRIFTS techniky jsou vzorky měřeny v práškovém stavu ve směsi se substráty, které jsou obvyklé v konvenční infračervené spektroskopii (KBr, KCl apod.), nebo jsou vzorky měřeny v čisté formě. Spektra vzorků získaná měřením bez substrátu nejsou ovlivněna přítomností stop vody v substrátu a rovněž nedochází k reakcím mezi substrátem a vzorkem (například k iontové výměně). Mezi výhody difuzní reflexe patří rychlá příprava vzorku pro analýzu zahrnující pouze mletí vzorku nebo přímé měření pevných vzorků, široká škála forem vzorků od práškových,



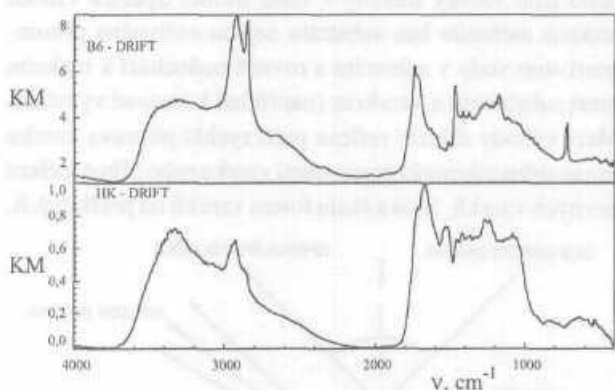
Obr. 1. Schéma interakce infračerveného záření se vzorkem v DRIFT cele



Obr. 2. Schéma difuzně-reflexní jednotky fy Spectra Tech (tzv. Central Focus Version)



Obr. 3. Porovnání infračerveného spektra bitumenu B6 získaného technikou KBr tablet (A) a technikou DRIFTS (B)



Obr. 4. Porovnání DRIFT spekter bitumenu B6 a huminové kyseliny S2 pocházející z A - horizontu kambizemě v dubovém lese (KM = Kubelka-Munk)

pevných až po měření vzorků *adjustovaných* na brusných kotoučcích pokrytých vrstvou karbidu křemíku nebo přímé měření skvm získaných tenkovrstvou chromatografií. Technika DRIFTS je vysoce citlivá a je vhodná pro mikroměření. Výhodou je rovněž *horizontální*, reprodukovatelná základní linie spektra, umožňující přesnější vyhodnocování parametrů pásů spektra.

Relativní poměr spektrálních pásů neodpovídá vždy transmisnímu spektru, což ztěžuje použití programů pro automatické vyhledávání spekter v databázích (tzv. SEARCH programy). Reflexní spektrum analyzované látky má ve srovnání s transmisním spektrem intenzivnější pásy, jak ilustruje srovnání infračerveného spektra bitumenu B6 získaného technikou KBr tablet a spektra získaného technikou DRIFTS (viz obr. 3). Tento rozdíl lze potlačit ředěním vzorku ve vhodné matici (např. KBr, KCl, CsI) při dodržení konstantní velikosti částic. Na druhé straně je tento efekt vhodný pro rozlišení spekter látek, které mají

transmisní spektra velmi podobná (např. spektra minerálů kalcitu a aragonitu).

## Materiál a metodika

Vzorky půdy byly odebrány z jednotlivých horizontů L, F1, F2, H, A a A/B na lokalitě Boubín-sever (Šumava, 48°59'38" sev. š., 13°49'09" vých. d., nadmořská výška 1300 m, expozice SSV, svažítost 12°). Matečnou horninou je migmatit, půdním typem kambizem podzolovaná, věk porostu je 145 let, zapojení korun 45 %. Bitumeny byly z volně sušené půdy < 2 mm (příp. hrabanky < 5 mm) extrahovány směsí *ethanol:benzen* v objemovém poměru 1:1 v Soxhletově přístroji. Extrakt byl odpařen na objem cca 50-100 ml oddestilováním nadbytku rozpouštědla za sníženého tlaku a zbytek extrakční směsi odpařen v digestoři při 20 °C.

Difuzně-reflexní IR spektra bitumenů byla měřena na spektrometru Nicolet 740 vybaveném kyvetou fy Spectra Tech bez použití *blockeru* pro potlačení difuzně-spekulární reflexe s těmito parametry: rozlišení 2 cm<sup>-1</sup>, počet akumulovaných záznamů 512. Jako standardní referenční vzorek, k jehož reflektanci se absolutní měřené reflektance vztahují, bylo použito *adjustační zrcátko*.

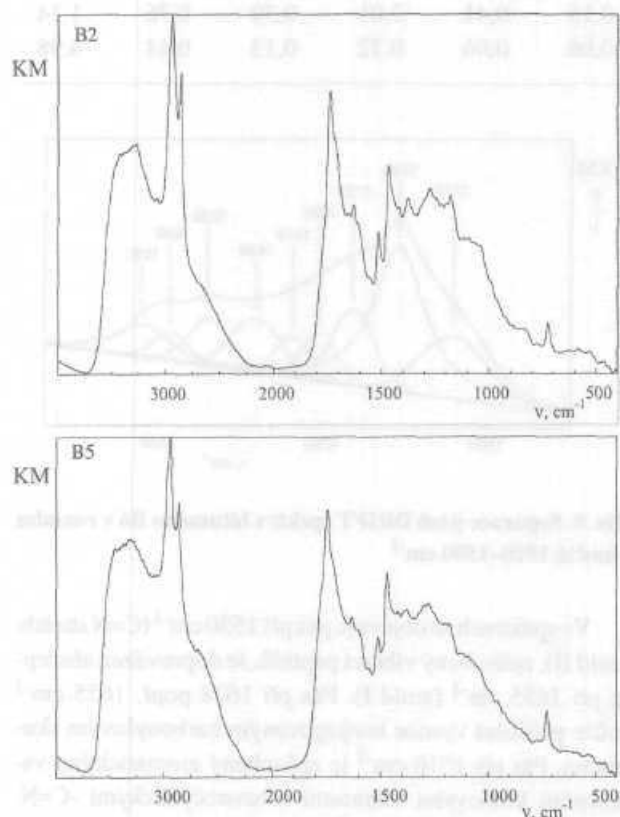
Spektra byla převedena na jednotky Kubelka-Munk (MK) odpovídající jednotkám absorbance při transmisním měření. Manipulace se spektry byla provedena programem OMNIC Software Version 3.1. Separace pásů byla provedena pomocí programu GRAMS/386<sup>TM</sup>. Pásky byly analyzovány za použití součtové Lorentzovy a Gaussovy profilové funkce bez *fixování* parametrů pásů. Vstupní vrcholy pásů byly odhadnuty na základě druhé derivace spektra. Symbol / označuje intenzitu pásu v jednotkách Kubelka-Munk (KM), *A* integrovanou intenzitu pásu v jednotkách KM.cm<sup>-1</sup>.

## Výsledky a diskuse

Na obr. 4 jsou srovnána DRIFT spektra bitumenu B6 a huminové kyseliny S2 pocházející z A-horizontu kambizemě dubového lesa u *Netolic*<sup>12</sup>. Spektrum bitumenu se výrazně liší od spektra huminových kyselin intenzivnějšími pásy alifatických skupin (oblast spektra 3000-2800 cm<sup>-1</sup>, při 1460 cm<sup>-1</sup>, 1380 cm<sup>-1</sup> a 720 cm<sup>-1</sup>). Bitumeny obsahují podstatně méně kyslíku (tab. I) než půdní huminové kyseliny (30-40 %), což se ve spektru projevuje nižší intenzi-

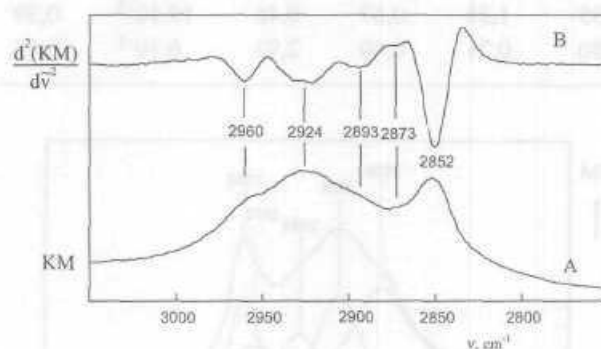
Tabulka I  
Elementární složení bitumenů<sup>14</sup>

Vzorek	Horizont	Obsah bit.	C %	H %	N %	P %	(O+S) <sub>dop</sub> %	(C/N) <sub>at</sub>	(O/C) <sub>at</sub>	(H/C) <sub>at</sub>
B1	L	5,45	67,81	9,88	1,73	0,067	20,6	45,9	0,23	1,75
B2	F1	5,55	66,72	9,42	2,01	0,106	21,7	38,7	0,25	1,69
B3	F2	4,30	68,51	9,69	2,34	0,067	19,4	34,1	0,21	1,70
B4	H	4,23	68,57	9,42	2,33	0,065	19,6	34,4	0,22	1,65
B5	A	1,66	68,07	10,03	2,02	0,063	19,8	39,3	0,22	1,77
B6	A/B	0,64	70,37	10,99	2,38	0,044	16,2	34,6	0,17	1,87



Obr. 5. DRIFTS spektra bitumenů B2 a B5

tu pásů OH skupin při 3300  $\text{cm}^{-1}$  a 2650  $\text{cm}^{-1}$ . Oproti huminovým kyselinám má spektrum bitumenu výrazný pás při 1737  $\text{cm}^{-1}$ , který přísluší karboxylovým skupinám esterů. Rameno při 1713  $\text{cm}^{-1}$  je způsobeno vibracemi karboxylových skupin karboxylových kyselin. Spektrum hutninových kyselin má intenzivnější pás při 1672  $\text{cm}^{-1}$  s ramenem při 1713  $\text{cm}^{-1}$ . Výrazné rameno ve spektrech při 1600  $\text{cm}^{-1}$  a pás při 1528  $\text{cm}^{-1}$  přísluší kruhovým deformačním vibracím aromatických jader. Aromaticita  $f_a$  (rela-



Obr. 6. Spektrum bitumenu B6 v oblasti valenčních vibrací alifatických C-H vazeb (A) a druhá derivace spektra (B)

tivní zastoupení aromatických uhlíků ve vzorku stanovené  $^{13}\text{C}$ nukleární magnetickou rezonancí v pevné fázi) je v případě huminových kyselin mnohem vyšší ( $f_a = 0,3-0,5$ ), zatímco v případě analyzovaných bitumenů<sup>13</sup> se hodnoty aromaticit pohybovaly v intervalu  $f_a = 0,02-0,09$ .

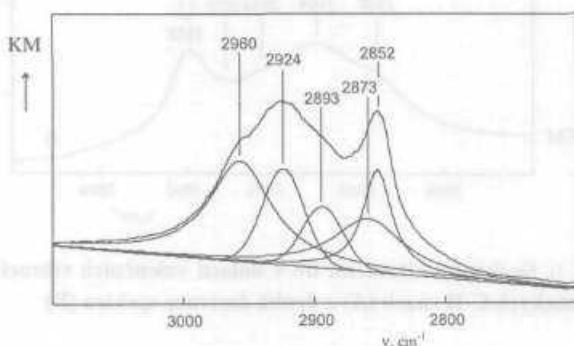
DRIFT spektra bitumenů (viz obr. 5) se liší především intenzitami jednotlivých pásů. Difuzně-spekulární komponenta detegovaná záření se projevila pouze u spektra vzorku B1, kde byly jejím vlivem deformovány pásy mezi vlnočty 3000–2800  $\text{cm}^{-1}$ . Pásky při 3458 a 3312  $\text{cm}^{-1}$  jsou poměrně intenzivní a široké a přísluší vibracím O-H skupin vázaných vodíkovou vazbou. V této oblasti mohou přispívat rovněž pásy N-H skupin. Výrazný pás při 2653  $\text{cm}^{-1}$  je přiřazen asociovaným OH skupinám karboxylových kyselin. Velmi slabý pás při 3093  $\text{cm}^{-1}$  přísluší valenčním vibracím C-H vazeb aromatického systému.

Ve spektrech bitumenů dominují dva rozlišené pásy, které náležejí valenčním vibracím C-H vazeb methylových, methylenových a methinových skupin. Pomocí druhé derivace spekter bylo v této oblasti rozlišeno pět pásů (obr. 6). Dva pásy při 2960 a 2924  $\text{cm}^{-1}$  odpovídají asymetrickým valenčním vibracím C-H vazeb v  $-\text{CH}_3$  a  $-\text{CH}_2-$  skupinách.

Tabulka II

DRIFT strukturální parametry bitumenů. / označuje intenzitu pásu v jednotkách Kubelka-Munk,  $A$  integrovanou intenzitu pásu v jednotkách Kubelka-Munk. $\text{cm}^{-1}$

Vzorek	$\frac{I_{3200}}{I_{2924}}$	$\frac{I_{2650}}{I_{2924}}$	$\frac{I_{2924}}{I_{2960}}$	$\frac{I_{3000-2800}}{A_{1510}}$	$\frac{I_{1510}}{I_{1464}}$	$\frac{I_{1510}}{I_{2924}}$	$\frac{A_{1604}}{A_{2924}}$	$\frac{A_{1737}}{A_{2924}}$	$\frac{A_{1712}}{A_{2924}}$	$\frac{A_{1696}}{A_{2924}}$	$\frac{I_{720}}{I_{1520}}$
B1	3,08	1,59	0,18	$40 \cdot 10^{-3}$	0,63	0,25	0,55	2,54	0,42	0,23	0,59
B2	0,91	0,36	0,85	$30 \cdot 10^{-3}$	0,56	0,19	0,34	1,66	0,30	0,48	0,54
B3	1,41	0,70	0,33	$23 \cdot 10^{-3}$	0,58	0,18	0,50	2,38	0,37	0,50	0,89
B4	0,83	0,35	0,54	$23 \cdot 10^{-3}$	0,49	0,18	0,67	3,16	1,17	1,54	0,64
B5	1,23	0,67	0,46	$19 \cdot 10^{-3}$	0,39	0,15	0,41	2,01	0,39	0,76	1,14
B6	0,71	0,40	2,93	$6 \cdot 10^{-3}$	0,15	0,06	0,06	0,72	0,13	0,14	4,98

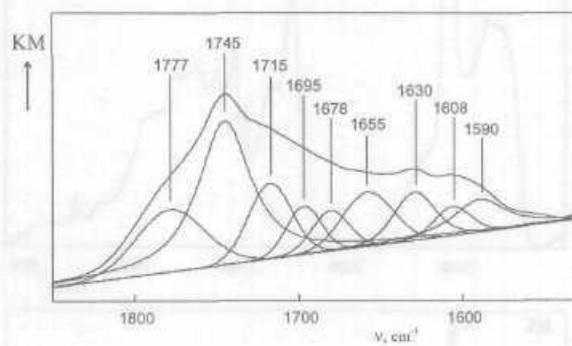


Obr. 7. Separace pásů DRIFT spektra bitumenu B6 v oblasti valenčních vibrací alifatických C-H vazeb

Pásky při 2873 a 2852  $\text{cm}^{-1}$  patří symetrickým vibracím C-H vazeb v  $-\text{CH}_3$  a  $-\text{CH}_2-$  skupinách, pás při 2893  $\text{cm}^{-1}$  C-H vazbám methinových skupin.

Uvedená oblast spektra v intervalu 3000-2700  $\text{cm}^{-1}$  byla separována do pěti pásů pomocí Gaussovy a Lorentzovy součtové profilové funkce. Byly stanoveny intenzity překrývajících se pásů a jejich integrované intenzity (obr. 7).

Oblast spektra mezi 1900 a 1500  $\text{cm}^{-1}$  je poměrně složitá a obsahuje větší počet překrývajících se pásů (viz obr. 8). Výrazný pás při 1745  $\text{cm}^{-1}$  je způsoben vibracemi karbonylových skupin v esterech. Rameno pásu při 1777  $\text{cm}^{-1}$  náleží valenčním C=O vibracím anhydridů, popřípadě arylesterů. Pás při 1715  $\text{cm}^{-1}$  může být přiřazen valenčním vibracím C=O skupin v  $-\text{COOH}$ , který je doprovázen pásem C-O při 1200  $\text{cm}^{-1}$ . Pásky při 1630 a 1608  $\text{cm}^{-1}$  náležejí aromatickým valenčním vibracím C=C vazeb<sup>14</sup>, pás při 1590  $\text{cm}^{-1}$  aromatickým C=C vibracím, popřípadě karboxylátovému iontu.



Obr. 8. Separace pásů DRIFT spektra bitumenu B6 v rozsahu vlnočtů 1900-1500  $\text{cm}^{-1}$

Ve spektrech se objevuje pás při 1550  $\text{cm}^{-1}$  (C=N stretch, amid II), způsobený vibrací peptidů. Je doprovázen absorpcí při 1655  $\text{cm}^{-1}$  (amid I). Pás při 1678 popř. 1655  $\text{cm}^{-1}$  může příslušet vysoce konjugovaným karbonylovým skupinám. Pás při 1510  $\text{cm}^{-1}$  je způsobený aromatickými valenčními kruhovými vibracemi a heterocyklickými  $-\text{C}=\text{N}$ . Pásky mezi 1470-1450  $\text{cm}^{-1}$  jsou spojené s deformačními vibracemi C-H skupin v  $-\text{CH}_2-$  a  $-\text{CH}_3$ . Pás s vrcholem při 1377  $\text{cm}^{-1}$  je způsoben symetrickými deformačními vibracemi C-H vazeb v methylových skupinách.

Široký intenzivní pás při 1264  $\text{cm}^{-1}$  může být přisouzen valenčním vibracím C-O esterů a deformačním vibracím O-H karboxylových skupin. V této oblasti lze nalézt příspěvek aryletherů. Poblíž vlnočtu 1300  $\text{cm}^{-1}$  se objevuje též pás peptidů (amid III). Pásky mezi 1200 a 950  $\text{cm}^{-1}$  náležejí vibracím typu C-C, C-OH, C-O-C. Pásky při 1050  $\text{cm}^{-1}$  jsou pravděpodobně způsobeny C-O valenčními vibracemi polysacharidů nebo polysacharidům příbuzných látek. V této

oblasti se mohou objevovat pásy způsobené minerální příměsí. Např. pásy Si-O-Si vibrací stop aluminosilikátů se objevují při  $1033\text{ cm}^{-1}$ . V intervalu vlnočtů  $900\text{--}600\text{ cm}^{-1}$  se v infračervených spektrech přírodních látek objevují pásy, které jsou připisovány mimorovinným deformačním vibracím C-H vazeb v aromatickém systému. Intenzivní pás, který je v případě bitumenu B6 rozštěpen do dvou pásů při  $731$  a  $720\text{ cm}^{-1}$ , náleží methylenovým skupinám v dlouhých alifatických řetězcích.

Vzhledem k tomu, že se spektra bitumenů liší hlavně intenzitami některých pásů, byly ze spekter stanoveny některé semikvantitativní strukturní parametry, které jsou uvedeny v tabulce II. Parametry  $I_{3200}/I_{2924}$  a  $I_{2650}/I_{2924}$  popisují relativní zastoupení -OH skupin fenolů a karboxylových kyselin. Parametr  $I_{3200}/I_{2924}$  se používá pro strukturní charakterizaci uhlí pomocí DRIFTS<sup>16</sup>. Nejvyšší zastoupení hydroxylových skupin je u bitumenu B1 a nejnižší u B6. Výsledky jsou ve shodě s obsahem kyslíku zjištěného odpočtem do 100 % elementární analýzy (obsah síry je zanedbatelný<sup>17</sup>).

Parametr  $A_{2924}/A_{2960}$  určuje poměr obsahu methylenových a methylových skupin a bývá používán pro relativní srovnání délky alifatických řetězců<sup>18</sup>. Z výsledků je patrné, že s rostoucí hloubkou se prodlužuje délka alifatických substituentů (řetězců) v molekule bitumenu. Rostoucí intenzita pásu při  $720\text{ cm}^{-1}$  (viz parametr  $I_{720}/I_{1510}$ ) svědčí o zvyšujícím se zastoupení alifatických skupin u bitumenů z hlubších horizontů.

Změny aromaticity bitumenů jsou ilustrovány pomocí parametrů  $A_{3000\text{--}2800}/A_{1510}$ ,  $I_{1510}/I_{1464}$  a  $I_{1510}/I_{2924}$ . Z hodnot těchto parametrů je vidět plynulý pokles aromaticity s hloubkou uložení bitumenu, zřejmý rovněž z parametru  $A_{1604}/A_{2924}$ . Tento pokles aromaticity potvrdila také NMR spektra<sup>15</sup>.

Relativní zastoupení karboxylových skupin vyjadřují parametry  $A_{1737}/A_{2924}$  (estery),  $A_{1712}/A_{2924}$  (karboxylové skupiny) a  $A_{1696}/A_{2924}$  (karboxyly, ketony, chinony). Obsah karboxylových skupin v bitumenech se snižuje s hloubkou. Bitumeny ve svrchních vrstvách půdy obsahují více polárního podílu (hydroxylové a karboxylové skupiny), s větší hloubkou se zvyšuje zastoupení alifatické frakce a peptidů<sup>15</sup>.

## Závěr

Difuzně-reflexní infračervenou spektroskopií byla provedena strukturní charakterizace bitumenů z lokality Bou-

bín sever. DRIFTS se ukázala jako vhodná semikvantitativní metoda pro stanovení relativního zastoupení charakteristických skupin a struktur bitumenů v závislosti na jejich uložení v jednotlivých půdních horizontech. Obecně lze říci, že se zvyšující se hloubkou klesá aromaticita bitumenů, prodlužují se jejich alifatické řetězce a klesá obsah polárního podílu.

*Tato práce byla řešena s finanční podporou grantu 206/94/0832 Grantové agentury České republiky.*

## LITERATURA

1. Čeh M., Hadži D.: *Fuel* 35, 77 (1956).
2. Schnitzer M., Shearer D. A., Wright J. R.: *Soil Sci* 87, 252(1959).
3. Schnitzer M., Skinner S. I. M.: *Soil Sci* 99, 278 (1965).
4. Otsuki A., Hanya T.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 31, 1505(1967).
5. Stevenson F. J., Goh K. M.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 35, 471 (1971).
6. Křibek B.: *Acta Univ. Carolinae - Geologica*, No. 1-2, 35(1978).
7. Šebestová E., Machovič V., Pavlíková H., v knize: *Hutnic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health* (Senesi N., Miano T. M., ed.), str. 1359. Elsevier Science B. V, New York 1994.
8. Fuller M. P., Griffiths P.: *Diffuse Reflectance Measurements by Infrared Fourier Transform Spectroscopy*. FTS/IR Notes No. 27, June 1979.
9. Griffiths P. R., de Haseth J. A.: *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, str. 656. J. Wiley & Sons, New York 1986.
10. Hřebičík M., Volka K.: *Chem. Listy* 90, 80 (1996).
11. Novák F., Kalčík J., v knize: *Metody studia fosforu a dalších elementů (K, Ca, Na, Mg) v půdě* (Kalčík J., Macháček V., ed.), str. 63. ÚPB AV ČR, České Budějovice 1995.
12. Novák F.: *Kandidátská dizertační práce*. Univerzita Karlova, Praha 1992.
13. Novák F., Machovič V., Novotná M., Pavlíková H., Šebestová E., v knize: *The Role of Humic Substances in the Ecosystem and in Environmental Protection* (Drozd J., Weber J., ed.), v tisku.
14. Painter P. C., Starsinic M., Squires E., Davis A. A.: *Fuel* 62, 752(1983).

15. Novák F., Machovič V., Novotná M., Pavlíková H., v knize: *Zborník príspevkov 49 ZCHS Bratislava* (Uher M., Hloušková Z., ed.), Vol. I, str. 196. STU, Bratislava 1995.
16. Huai H., Gaines A. F., Scott A. C: *Fuel* 73, 1322 (1994).
17. Novák F., v knize: *Study of Forest Ecosystems and Their Damage*. (Matějka K., ed.), str. 147. Opočno 1995.
18. Rui L., Ritz G. P.: *Org. Geochem.* 20, 695 (1993).

**V. Machovič<sup>a</sup> and F. Novák<sup>b</sup>** (<sup>a</sup>*Central Laboratory, Institute of Chemical Technology, Prague,* <sup>b</sup>*Institute of Soil Biology, Academy of Sciences of the Czech Republic, České*

### ***Budějovice): Diffuse Reflectance Infrared Spectroscopy of Soil Bitumens from Šumava Region***

Bitumens isolated from the individual soil horizons of the cambisol samples in Boubín-north spruce stand (Šumava Mts.) were analysed using diffuse-reflectance IR spectroscopy (DRIFTS). DRIFTS is suitable as a semi-quantitative method for the detection of composition changes of soil bitumens with the increasing soil depth. The aromaticity of soil bitumens decreases, aliphatic chains elongate, and ratio of polar fraction decreases with the increasing depth.